

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-118299  
 (43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl. H01L 35/34  
 B22F 3/24  
 H01L 35/16  
 H01L 35/32

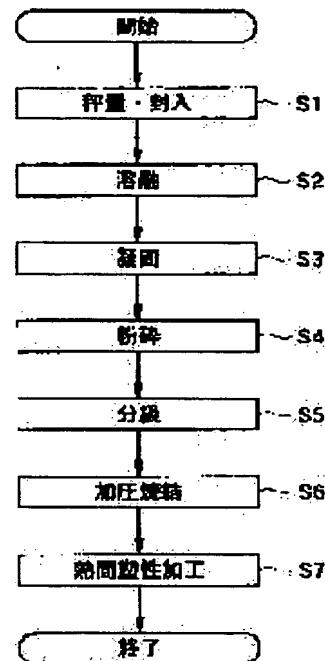
(21)Application number : 2000-310032 (71)Applicant : KOMATSU LTD  
 (22)Date of filing : 11.10.2000 (72)Inventor : KAJIWARA TAKESHI  
 TOMITA KENICHI  
 RI YOUNKUN

## (54) MANUFACTURING METHOD OF THERMOELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a thermoelement having excellent thermoelectric performance and mechanical strength by effectively using a thermoelectric material powder whose particle size is 38 µm or less.

**SOLUTION:** Materials of prescribed composition are mixed and heated to be melted, and then coagulated to produce a solid solution ingot which is pulverized to produce a solid solution powder whose particle size is 38 µm or less. The solid solution powder is sintered under pressure, and then hot plastic deformed so that the crystal grain is orientated in a crystal orientation excellent in performance index.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-118299

(P2002-118299A)

(43)公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 35/34  
B 22 F 3/24  
H 01 L 35/16  
35/32

識別記号

F I  
H 01 L 35/34  
B 22 F 3/24  
H 01 L 35/16  
35/32

テ-マコ-ト<sup>®</sup> (参考)  
4 K 0 1 8  
F  
A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-310032(P2000-310032)

(22)出願日 平成12年10月11日 (2000.10.11)

(71)出願人 000001236  
株式会社小松製作所  
東京都港区赤坂二丁目3番6号  
(72)発明者 梶原 健  
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製作所研究本部内  
(72)発明者 富田 健一  
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製作所研究本部内  
(74)代理人 100110777  
弁理士 宇都宮 正明 (外2名)

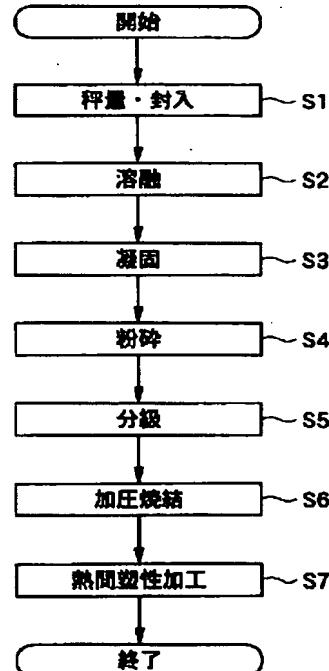
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 粒径が38μm以下の微粉末の熱電材料を有効に利用し、優れた熱電性能と機械強度を具備する熱電素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 所定の組成有する原材料を混合し、加熱溶融し、凝固させて作製した固溶体インゴットを粉碎して、粒径が38μm以下の固溶体粉末を作製し、上記固溶体粉末を加圧焼結した後に、結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向するように熱間で塑性変形させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の組成を有する原材料を混合し、加熱溶融する工程（a）と、前記加熱溶融した原材料を凝固させ、六方晶構造を有する熱電半導体のインゴットを作製する工程（b）と、前記インゴットを粉碎し、粒径が $38\mu\text{m}$ 以下の粉末を作製する工程（c）と、前記粉末を加圧焼結して、焼結体を作製する工程（d）と、前記焼結体を、結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向するように熱間で塑性変形させる工程（e）と、を具備する熱電素子の製造方法。

【請求項2】 工程（c）において作製する粉末が、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末を含むことを特徴とする請求項1記載の熱電素子の製造方法。

【請求項3】 工程（e）が、上記焼結体を、 $450^\circ\text{C}$ 以下の熱間で展延することにより塑性変形させる熱間すえこみ鍛造であることを特徴とする請求項1又は2記載の熱電素子の製造方法。

【請求項4】 工程（e）が、上記焼結体を、 $450^\circ\text{C}$ 以下の熱間で成形型から押出すことにより塑性変形させる熱間押し出し加工であることを特徴とする請求項1又は2記載の熱電素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱エネルギーと電気エネルギーとの間の変換を行う熱電モジュールを作製するために使用する熱電素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 热電現象とは、ゼーベック現象、ペルチエ現象、トムソン現象の総称であり、この現象を利用した素子を、熱電素子、熱電対、電子冷却素子等という。热電現象は、元来、異種の金属間で発見された現象であるが、近年、半導体の熱電材料が得られるようになり、金属材料では得られなかった変換効率が得られるようになった。熱電半導体材料を利用した熱電素子は、構造が簡単で取り扱いが容易であり、安定な特性を維持できることから、広範囲にわたる利用が注目されている。特に、局所冷却や室温付近の精密な温度制御が可能であることから、オプトエレクトロニクスや半導体レーザ等の温度調節、また、小型冷蔵庫等への適用に向けて、広く研究開発が進められている。

【0003】 従来、熱電素子の製造は、原材料を所望の組成となるよう秤量し、それらを加熱溶解した溶湯を凝固して固溶体インゴットを作製し、さらに固溶体インゴットを粉碎し、篩にかけて分級及び整粒して粉末化し、それら粉体を焼結し、スライス、ダイシングするという方法が採用されている。又は、焼結した後に、鍛造や押し出し等による熱間塑性加工を行う場合もある。

【0004】 ところで、日本国特許出願公開（特開）昭

64-77184号公報において、分級後の径が数十 $\mu\text{m}$ 以下である粉末を用いた熱電素子は、大幅に性能が低下することが指摘されている。また、特開昭62-264682号公報では $37\sim74\mu\text{m}$ 、特開昭64-37456号公報及び特開平3-16281号公報では $10\sim200\mu\text{m}$ と、それぞれ使用する熱電材料の粉末の分級範囲を限定している。実際に、 $38\mu\text{m}$ 以下の粉末、即ち微粉末を用いて焼結した熱電素子の成型品は、焼結密度が低く電気抵抗が高いために熱電性能が著しく低く、また、機械強度もないため、製品としては用いることができなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このように、従来は、分級範囲が $38\mu\text{m}$ より大きく $150\mu\text{m}$ 程度の範囲の粉末熱電材料が用いられ、 $38\mu\text{m}$ 以下の粉末は有効に利用されていなかった。

【0006】 そこで、上記の点に鑑み、本発明は、粒径が $38\mu\text{m}$ 以下の微粉末の熱電材料を有効に利用し、且つ、製品として十分に耐えうる熱電性能と機械強度を持つ熱電素子の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 以上の課題を解決するため、本発明に係る熱電素子の製造方法は、所定の組成を有する原材料を混合し、加熱溶融する工程と、加熱溶融した原材料を凝固させ、六方晶構造を有する熱電半導体のインゴットを作製する工程と、インゴットを粉碎し、粒径が $38\mu\text{m}$ 以下の粉末を作製する工程と、粉末を加圧焼結して、焼結体を作製する工程と、焼結体を、結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向するように熱間で塑性変形させる工程とを具備する。本発明によれば、インゴットを粉碎した粉末のほとんどを有効に利用し、優れた熱電性能と機械強度を持つ熱電素子を製造することができる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、図面に基づいて本発明の実施の形態について説明する。なお、同一の構成要素には同一の参照番号を付して、説明を省略する。図1は、本発明の一実施形態に係る熱電素子の製造方法を示すフローチャートである。以下、図1を参照しながら、本発明の一実施形態に係る熱電素子の製造方法について説明する。

【0009】 まず、所定の組成を有する原料を秤量して、容器内に封入する（ステップS1）。熱電材料の原材料としては、例えば、V族元素としてアンチモン（Sb）やビスマス（Bi）を、VI族元素としてセレン（Se）やテルル（Te）を用いる。V族とVI族の固溶体は、六方晶構造を有するので、Bi、Te、Sb、Seの内、少なくとも2種類以上の元素が原料として用いられ、一般的には次のように表される。

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_z(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_z$

ただし、 $0 \leq X, Y \leq 1$

具体的には、P型素子の材料として、テルル化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) とテルル化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) との混晶系固溶体にP型のドーパントを添加して用いたり、N型素子の材料として、テルル化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) とセレン化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) との混晶系固溶体にN型のドーパントを添加して用いることができる。

【0010】次に、容器に封入した原材料を加熱して、溶融及び混合する(ステップS2)。次に、溶融した材料を凝固させる(ステップS3)。凝固して作製された固溶体インゴットは、六方晶構造(菱面体構造)を有している。次に、上記固溶体インゴットをスタンプミルやボールミル等で粉碎し(ステップS4)、400メッシュの篩にかけ、分級する(ステップS5)。ここで、400メッシュの篩を通過したものを見ると、粒径38μm以下の固溶体粉末(微粉末)を得ることができる。

【0011】次に、ステップS5で得られた微粉末を焼結型に封入し、真空又は必要に応じて不活性ガス雰囲気中で加圧焼結する(ステップS6)。最後に、焼結体を、結晶粒が性能指数の優れた方位に配向するように熱間で塑性変形させる(ステップS7)。塑性加工の方法は、熱間すえこみ鍛造により展延させても良いし、熱間押出し成形を行っても良い。また、加工温度については、450℃以下の熱間で行うものとし、望ましくは400℃以下の熱間で行う。

【0012】図2は、上記の方法により38μm以下の微粉末を用いて製造した熱電素子(実施例)と、微粉末を用いて従来の焼結のみの方法により製造した熱電素子(比較例1)と、粒径が38μm～150μmの範囲の粉末を用いて製造した熱電素子(比較例2及び3)とを比較した結果である。この実験において、熱電素子の原材料には、ビスマスBi、テルルTe、アンチモンSbの元素単体を、化学量論比 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ となるように秤量して用いた。また、粉末焼結は、アルゴン雰囲気中で、焼結温度500℃、加圧力750kgf/cm<sup>2</sup>(73.5N/mm<sup>2</sup>)の下で15分間行った。更に、実施例及び比較例2については、熱間塑性加工として、熱間すえこみ鍛造を400℃の下で行った。

【0013】図2において「密度」とは粉密度を示しており、この値が大きいほど熱電素子の機械的強度が大きい。また、パワーファクター(PF)は、熱電素子の性能を表している。通常、熱電素子の性能は、ゼーベック係数 $a$ 、電気伝導度 $\sigma$ 、熱伝導率 $\kappa$ を用いて次式で表される性能指数Zにより評価される。

$$Z = a^2 \sigma / \kappa$$

しかしながら、本実験においては、熱伝導率 $\kappa$ に大きな変化が見られなかったため省略し、電気伝導度 $\sigma$ の代わりに比抵抗 $\rho = 1/\sigma$ を用いて、次式で表されるパワーファクターPFにより評価した。

$$PF = a^2 / \rho$$

熱電素子の性能は、パワーファクターPFの値が大きいほど良好である。

【0014】図2を参照すると、38μm以下の粉末を用いた実施例と比較例1とを比べると、鍛造工程を付加した実施例ではPF値が4.5であるのに対して、焼結工程のみの比較例1では4.0となっている。また、従来用いている粉末(38μm～150μm)による比較例2と比較例3とを比べると、鍛造工程を付加した比較例2ではPH値が4.0～4.4、焼結のみの比較例では3.8～4.0となっている。このことから、同じ粒径範囲の粉末を用いた場合には、加工方法として、焼結後に熱間すえこみ鍛造工程を付加した方が、焼結工程のみで加工したものよりも良好な熱電性能が得られると言える。

【0015】また、実施例と比較例2とを比較すると、微粉末を用いた実施例におけるPF値が4.5であるのに対して、従来用いている粉末による比較例2ではPF値が4.0～4.4となっている。即ち、加工方法に鍛造工程を付加した場合には、むしろ微粉末(38μm以下)を用いた方が、性能の良い熱電素子が得られるということである。

【0016】また、密度に注目すると、実施例では9.2%となっている。これは、粒径が38μm以下の微粉末を用いても、加工方法を工夫することにより、従来用いている粉末による熱電素子と変わらない機械強度の熱電素子が得られるということを示している。

【0017】以上の結果より、熱電材料の粉体を成形加工するときには、従来の焼結工程の後で、さらに熱間すえこみ鍛造等により結晶粒が性能方位の優れた方位に配向するように熱間で塑性加工すると、熱電素子の機械的強度及びパワーファクター即ち熱電素子の性能は向上する。

【0018】また、このような製造方法によれば、粉体の粒径によらず性能の良い熱電素子が得られるため、粒径を38μmより大きいか小さいかで分ける必要はない。粒径150μm以下の粉末を全て用いることができる。従って、400メッシュの篩をかける手間が省け、製品歩留まりを向上させることができる。

【0019】図3は、熱電素子を用いて作製された熱電モジュールを示す図である。図3に示すように、2枚のセラミック基板11と12との間に、P型素子(P型半導体)13とN型素子(N型半導体)14とを電極15を介して接続することによりPN素子対を形成し、さらに、複数のPN素子対を直列に接続したものである。このようなPN素子対の直列回路の一方の端のN型素子には電流導入端子(正極)16が接続され、他方の端のP型素子には電流導入端子(負極)17が接続されている。これらの電流導入端子16、17の間に電圧を印加することにより、電流導入端子(正極)16からPN素

子対の直列回路を経て電流導入端子（負極）17に向けて電流を流すと、セラミック基板11側が冷却されてセラミック基板12側が加熱される。その結果、図中の矢印に示すような熱の流れが発生する。

#### 【0020】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、38  $\mu\text{m}$ 以下の微粉末を有効に利用し、優れた熱電性能と機械強度を持つ熱電素子を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る熱電素子の製造方法を示すフローチャートである。。

【図2】本発明の一実施形態に係る熱電素子の製造方法により製造した熱電素子と、従来の方法で製造した熱電

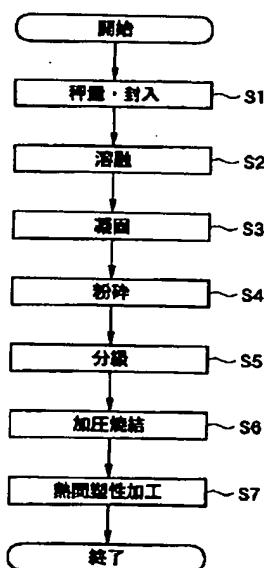
素子の性能を比較する実験を行った結果を示す図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る製造方法により製造された熱電素子を用いて作製された熱電モジュールの構造を示す斜視図である。

#### 【符号の説明】

- 11、12 セラミック基板
- 13 P型素子（P型半導体）
- 14 N型素子（N型半導体）
- 15 電極
- 16 電流導入端子（正極）
- 17 電流導入端子（負極）

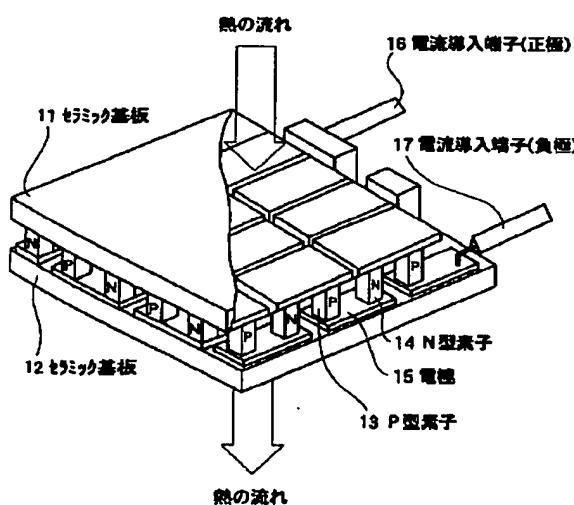
【図1】



【図2】

	粒径	加工方法	密度	$\beta$ -ペッカ係數 $\alpha(\mu\text{V/K})$	比抵抗 $\rho$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	PF $\alpha'/\rho$
実施例	38 $\mu\text{m}$ 以下	焼結+鋳造	99.2%	205	930	4.5
比較例1	38 $\mu\text{m}$ 以下	焼結	95.8%	200	1000	4.0
比較例2	38 $\mu\text{m}$ ～ 150 $\mu\text{m}$	焼結+鋳造	99%以上	210～220	1080～1180	4.0～4.4
比較例3	38 $\mu\text{m}$ ～ 150 $\mu\text{m}$	焼結	99%以上	200～210	1000～1150	3.8～4.0

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 李 鎔勲  
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製  
作所研究本部内

F ターム(参考) 4K018 FA01 KA32